

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297401

(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

H01M 8/10

(21)Application number : 2002-097540

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 29.03.2002

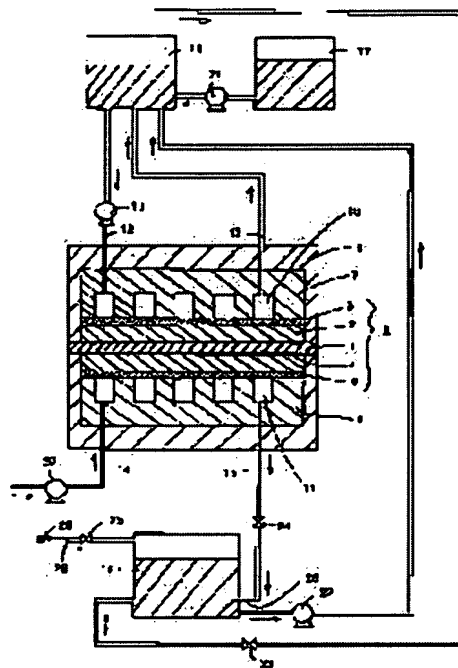
(72)Inventor : YAMAUCHI TAKASHI  
NAKANO YOSHIHIKO  
TAKASHITA MASAHIRO  
ITSUDO YASUHIRO

## (54) DIRECT LIQUID FUEL TYPE FUEL CELL POWER GENERATING DEVICE AND ITS CONTROLLING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress a drop of the output in the course of long-time power generation and suppress emission of toxic substances.

SOLUTION: A direct liquid fuel type fuel cell power generating device according to the invention using methanol is equipped with an anode, a cathode, an electrolyte film pinched by the anode and the cathode, an anode passage to admit flowing of the fuel, a cathode passage to admit flowing of an oxidant, a fuel accommodating vessel connected with the supply hole of the anode passage, and a cathode collecting vessel connected with the exhaust hole of the cathode passage and collecting the fuel supplied to the electromotive part, an unreacted oxidant, and cell reaction products, wherein the arrangement further includes at least a mechanism to put the substances emitted from the cathode exhaust hole in contact with the water existing in the cathode collecting vessel to conduct the gas-liquid contacting and a mechanism to send the water solution collected to the cathode collecting vessel to the fuel accommodating vessel.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3748417

[Date of registration] 09.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297401

(P 2 0 0 3 - 2 9 7 4 0 1 A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H01M 8/04

H01M 8/04

L 5H026

8/10

ZAB

8/10

ZAB

J 5H027

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全15頁)

(21) 出願番号 特願2002-97540 (P 2002-97540)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 山内 尚

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 中野 義彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100088487

弁理士 松山 允之 (外1名)

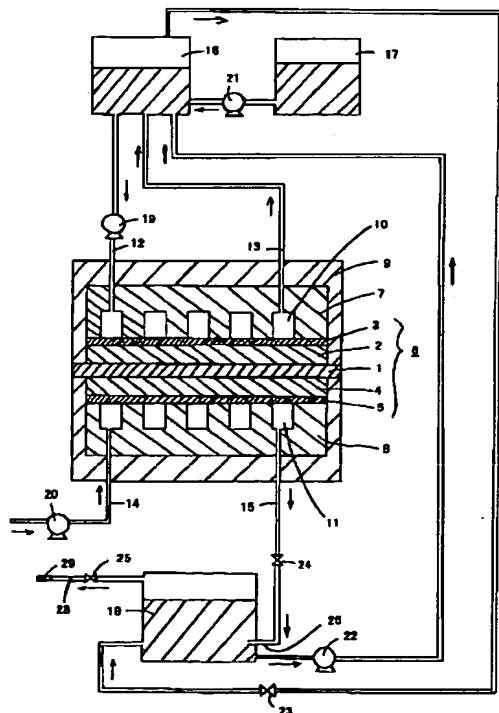
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 直接型液体燃料電池発電装置およびその制御方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、長時間発電における出力の低下を抑制し、有毒な物質の排出を抑制することを可能とする。

【解決手段】 本発明の直接燃料電池発電装置は、アノード極と、カソード極と、前アノード極とカソード極で挟持された電解質膜と、燃料を流通させるアノード流通路と、酸化剤を流通させるカソード流通路と、前記アノード流通路の供給口に接続された燃料収容容器と、前記カソード流通路の排出口に接続され、起電部に供給された燃料、未反応酸化剤、電池反応生成物を回収するカソード回収容器を備えた直接型メタノール燃料電池発電装置において、前記カソード排出口から排出される物質を、前記カソード回収容器内に存在している水と接触させて、気液接触を行なうための機構と、前記カソード回収容器内に回収された水溶液を、前記燃料収容容器に送液を行なうための機構とを少なくとも備えたことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】アノード触媒層とアノード集電体で形成されたアノード極と、カソード触媒層とカソード集電体で形成されたカソード極と、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層に接して挟持されている電解質膜とから形成される起電部単位と、

前記アノード集電体に接して配置されている燃料流路を形成するアノード流路板と、

前記カソード集電体に接して配置されている酸化剤流路を形成するカソード流路板と、

前記燃料流路の 1 端部に燃料を供給するためのアノード供給口と、前記燃料流路の他の端部に設けられたアノード排出口と前記酸化剤流路の 1 端部に酸化剤を供給するためのカソード供給口と、前記酸化剤流路の他の端部に設けられたカソード排出口と、前記アノード供給口に接続された燃料収容容器と、

前記カソード排出口に接続され、前記起電部単位に供給された燃料、及び酸化剤の未反応物及び前記起電部単位における電池反応の生成物を回収するカソード回収容器を備えた直接型燃料電池発電装置において、

前記カソード排出口と前記カソード回収容器とを配管により接続して、カソード排出口から排出される物質を、前記カソード回収容器内に存在している水と接触させて、気液接触を行なうための機構と、

前記カソード回収容器内に回収された水溶液を、前記燃料収容容器に送液を行なうための機構とを少なくとも備えたことを特徴とする直接型液体燃料電池発電装置。

【請求項 2】前記燃料収容容器に送液手段を介して接続された高濃度の燃料を収容する燃料収容容器をさらに備えたことを特徴とする請求項 1 記載の直接型液体燃料電池発電装置。

【請求項 3】前記燃料収容容器とアノード供給口との間に燃料流量制御手段を備えたことを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の直接型液体燃料電池発電装置。

【請求項 4】前記燃料収容容器もしくはカソード回収容器の少なくとも一方が、

容器本体と、前記容器本体内に配置され、気液分離のための仕切り板とからなり、

前記仕切り板の一部もしくは全部が気液分離膜から構成されていることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか記載の直接型液体燃料電池発電装置。

【請求項 5】アノード触媒層とアノード集電体で形成されたアノード極と、カソード触媒層とカソード集電体で形成されたカソード極と、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層に接して挟持されている電解質膜とから形成されている起電部単位と、

前記アノード集電体に接して配置されている燃料流路を形成するアノード流路板と、

前記カソード集電体に接して配置されている酸化剤流路を形成するカソード流路板と、

前記燃料流路の 1 端部に燃料を供給するためのアノード供給口と、前記燃料流路の他の端部に設けられたアノード排出口と前記酸化剤流路の 1 端部に酸化剤を供給するためのカソード供給口と、前記酸化剤流路の他の端部に設けられたカソード排出口と、前記アノード供給口に接続された燃料収容容器と、

10 前記カソード排出口に接続され、前記起電部単位に供給された燃料、及び酸化剤の未反応物及び前記起電部単位における電池反応の生成物を回収する回収容器とを備えた直接型燃料電池発電装置を制御する方法において、前記燃料電池発電装置の出力電力量を計測し、前記電力量の累積値を基に、前記燃料の使用量を推定し、所定の使用量を超えた場合に、前記燃料収容容器から前記アノード供給口への前記燃料の供給量を増加させることを特徴とする直接型液体燃料電池発電装置の制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

20 【発明の属する技術分野】本発明は、直接型液体燃料電池発電装置、特にメタノール水溶液を用いた直接型液体燃料電池発電装置およびその制御方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】情報化社会を支える携帯用電子機器の電源として、また大気汚染や地球温暖化に対処するための電気自動車及び電力貯蔵システムのキーエレメントとして、高性能 2 次電池及び燃料電池の期待が高まりつつある。特に電気自動車への応用としては、水素、酸素を燃料として用いる P E M ( P E F C、固体電解質燃料電池) が有力視されてきた。水素、酸素というクリーンなエネルギーを用いることにより高出力が得られる点と燃料を補充することにより出力が回復するという 2 点で、電気自動車に適していると考えられている。しかし、燃料電池は大きな負荷電流変化に対して出力が低下するという欠点があるので、急加速時の発電が困難である。一方、リチウムイオン 2 次電池のみで走行する電気自動車もすでに実現されているが、安全性の問題及び電解質溶液を補充しても出力が回復できない等の観点からリチウムイオン 2 次電池単独での電気自動車への応用も難しいと考えられている。そこで、リチウムイオン二次電池と燃料電池の両方の特徴を生かしたハイブリッド電池(組電池)が、電気自動車への応用上重要になってきている。さらに、P E M に用いる燃料容積を小さくするという課題を解決するため、圧縮水素 ( 2 5 0 a t m )、液体水素、水素吸蔵合金などを燃料として用いる方法も検討されている。その様な状況の中、直接メタノールからプロトンを取り出すことにより発電を行う直接型メタノール燃料電池 ( D M F C ) は、P E M と比較して出力が小さくなるという欠点はあるが、この観点から注目され

ている。さらに、その燃料容積が少なくて済むという特徴により、直接型メタノール燃料電池は携帯電子機器への応用も考えられ、多方面への応用の期待が高まりつつある。

【0003】図14に従来の標準的な直接型メタノール燃料電池発電装置の概略図を示す(Journal of Power Sources, 83, 204(1999))。直接型メタノール燃料電池の起電部はアノード集電体3及びアノード触媒層2を含むアノード極と、カソード集電体5及びカソード触媒層4を含むカソード極と、前記アノード極及び前記カソード極の間に配置される電解質膜1を含む。図15に示す様に、アノード流路板150には、メタノール供給口152とメタノール排出口153とを有するメタノールチャンネルであるアノード流路151が形成されている。また、図14で、メタノール水溶液が収容されているメタノール水溶液容器16は、ポンプ19を介してメタノール供給口12に接続されている。カソード流路板8には、酸化剤供給口14及び酸化剤排出口15を有するガスチャンネルであるカソード流路11が形成されている。空気のような酸化剤を供給する酸化剤供給手段は、酸化剤供給口14に接続されている。

【0004】電解質膜には、例えば、高プロトン伝導性をもつナフィオン膜が用いられる。一方、アノード触媒層に用いられる触媒には、例えば、被毒の少ないPtRuが用いられ、また、カソード触媒層に用いられる触媒としては、例えば、Ptが用いられている。この様な直接型メタノール燃料電池発電装置においては、アノード触媒層にメタノール水溶液を供給し、触媒反応によってプロトンが発生させ、発生したプロトンが電解質膜を通り抜け、カソード触媒層に供給された酸素と触媒上で反応するという原理で発電が行なわれる。

【0005】ところで、直接型メタノール燃料電池の出力を向上させるためには、高負荷電流まで高起電力を維持させる必要がある。まず、高負荷電流を得るためには、アノード触媒層に供給する単位時間当たりのメタノール量を増やす必要がある。しかしながら、ナフィオン膜はメタノール水溶液も透過するため、アノード触媒層中で反応に使われなかったメタノール水溶液がカソード触媒層に到達し、カソード触媒層中でアノード触媒層と同様の反応を起こすことにより逆起電力を生じてしまう。これがクロスオーバー過電圧であり、直接型メタノール燃料電池の起電力を減少させるという問題を引き起こす。このクロスオーバー過電圧はメタノール濃度が高い程、深刻であり、5M以上のメタノール水溶液をアノード触媒層に供給すると、出力は著しく低下する。さらに、ナフィオン膜のような電解質膜の劣化を抑制するという観点からも、メタノール水溶液の濃度を5M以下にすることが好ましい。よって、直接型メタノール燃料電池を動作させるためには、燃料であるメタノール水溶液の濃度を5M以下にすることが好ましい。

【0006】また、クロスオーバー過電圧を下げる別の方法としては、アノード触媒層に供給するメタノールをすべてアノード触媒層中で消費し、カソード触媒層へ透過させない方法が考えられる。即ち、アノード触媒層中での触媒活性を向上させる、もしくは触媒担持量を増やすなどの方法が考えられるが、現状の触媒では実現不可能である。また、アノード触媒層中で使われなかったメタノール水溶液をカソード触媒層に透過させない様な電解質膜の開発も行われているが、実際にはプロトン導伝性が悪くなる電解質膜が多く、かえって出力を低下させる場合が多い。よって、クロスオーバー過電圧を下げるには、燃料として用いるメタノール水溶液のメタノール濃度を下げることである。しかしながら、低濃度の燃料を用いると、燃料容器を大きくする必要があるため、直接型メタノール燃料電池の特徴を十分に生かせなくなるという問題を生じる。上記の様に、5M以下の濃度のメタノール水溶液を燃料として用いることが望ましいが、例えば1M程度の薄いメタノール水溶液を燃料として用いると、メタノール水溶液容器の容積が大きくなるだけでなく、電池内部での反応に対してメタノール不足を生じやすいので、メタノール水溶液容器からメタノール水溶液を早く送液する必要が出てくる。

【0007】この様な運転を行えば、クロスオーバー過電圧を下げられるため、電池としての出力は高くなるものの、メタノール水溶液を供給するためのポンプ出力も大きくなるために、発電装置全体での出力は逆に低下してしまうという問題が生じる。

【0008】以上説明した様に、燃料供給という観点からは、濃いメタノール水溶液を小さい流速で送ることが望ましいが、出力の観点からは、薄いメタノール水溶液を大きい流速で送る方が望ましいという相反する状況が生じる。即ち、燃料容積を小さくし、かつ高出力を得るためには、最適な濃度のメタノール水溶液を最適な流速で送液する必要がある。

【0009】前述した図14及び図15に示す様に、通常の直接型メタノール燃料電池は、ポンプによってアノード流路板7にメタノール水溶液を供給する構造になっている。ポンプ19から供給されたメタノール水溶液は流路板の供給口(inlet)152を通して流路板の溝151の部分を流れる。流路板の凸部分はアノードカーボンペーパーの様なアノード集電体3と接しており、アノード流路10を流れるメタノール水溶液がアノード集電体3に浸み込むことにより、アノード触媒層2にメタノールが供給される。しかしながら、アノード流路10を流れるすべてのメタノール水溶液がアノード集電体3に浸み込むことはなく、一部は流路板7のメタノール排出口153から排出される。このため、容器中のメタノール水溶液の利用効率は、一般には低い。

【0010】この効率を高めるために、流路板の構造を改良する試みもなされているが、利用効率を著しく高め

るまでには至っていないのが現状である。また、図 1 6 に示す様に、アノード流路板 7 の排出口 1 3 から排出されたメタノール水溶液を容器に戻す仕組みを作製することも考えられるが、アノード触媒層中でメタノールと水は 1 対 1 で消費されるため、アノード流路板から排出されたメタノール水溶液を容器 1 6 に戻すと、容器内のメタノール水溶液の濃度が徐々に薄くなって行く。そのため、前記起電部内部でメタノール不足を生じ、起電力が急激に減少するという問題を生じる。よって、図 1 6 の送液方法を用いるためには、5 M 近くの濃いメタノール水溶液を燃料として用いる必要がある。そうすることにより、電池内部での急激なメタノール不足が生じることを抑制することが可能になるだけでなく、長時間の発電も可能となり、有効な送液手段となる。

【0 0 1 1】一方、アノード極における反応においては、二酸化炭素が生成される。図 1 6 の様に、アノード流路の排出口 1 3 とメタノール水溶液容器 1 6 とを接続し、余剰分のメタノール水溶液をメタノール水溶液容器に戻す機構を用いると、アノード極で生成された二酸化炭素がメタノール水溶液容器に蓄積され、メタノール水溶液容器の内圧が上昇することになる。また、図 1 4 の様に、余剰分のメタノール水溶液をメタノール水溶液容器に戻すことなく、別の容器に回収する方法を用いたとしても、有限の体積をもつ容器であれば、容器内部の内圧は徐々に高まっていくことになる。そのため、いずれにしても、送液ポンプの吐出圧力も徐々に高めていく必要があり、その結果、直接型メタノール燃料電池発電装置全体の出力低下をもたらすことになる。また、アノード極側に、二酸化炭素が蓄積されると、アノード触媒 2 の実効的な触媒表面積が低下するため、出力の低下をもたらす可能性もある。そこで、このことを回避するためには、アノード極で生成された二酸化炭素を外部に排出することである。しかし、燃料として用いるメタノールは、沸点が約 6 2 ℃と低いため、気体として二酸化炭素に混合してしまう。また、このメタノールは、人体に対して有毒であるため 2 6 0 p p m 以上を大気中に放出することができない。よって、メタノールガスと二酸化炭素とを分離して放出する必要が出てくる。しかし、現在の技術では、メタノールガスと二酸化炭素を分離することは容易ではない。一方、蒸発するメタノールガスの量を減らすために、燃料電池発電装置を低い温度で動作する方法も考えられるが、直接型メタノール電池の最大出力が得られる動作温度の 7 0 ~ 8 0 度と比較して、3 0 度では出力が 3 分の 1 以下に低下してしまう。よって、低温度で直接型メタノール燃料電池の発電を行うことは不可能である。

【0 0 1 2】さらに、アノード触媒層 2 に拡散したメタノールは、理想的にはすべて反応として消費されるべきであるが、現実の発電では、副生成物を生じてしまう。副生成物としては、ホルムアルデヒドもしくは蟻酸が考

えられ、いずれも、環境もしくは人体に対して有毒であり、大気中に放出される量が規制されている。特に、ホルムアルデヒドは有毒であり、大気中に放出される量が 0 . 5 p p m 以下に規制されている。これらの物質が、二酸化炭素に混合してアノード極側から排出される可能性もあるが、メタノールと同様水に対する溶解度が高いため、カソード極で生成する水に混じり、カソード極から排出される可能性の方が大きいと考えられる。よって、カソード極で生成される水には、メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸が混じるために、カソード極で生成した水をそのまま外部へ廃棄することはできない。また、ホルムアルデヒドは、室温において気体として存在するので、カソード極から気体として排出される可能性もある。よって、カソード極から排出される余剰分の酸化剤を回収した時に、ホルムアルデヒドが含まれる可能性がある。カソード極から酸化剤排出口 1 4 を経由して回収された気体を、そのまま外部へ排出することはできない。

【0 0 1 3】また、二酸化炭素とメタノールガスとを分離するための方法としては、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどの無機物や活性炭、ポリアクリルアミド系ゲルの様なアルコールを吸収する有機物を吸着剤として用いた吸収管中に、二酸化炭素とメタノールガスの混合気体を送気する方法が挙げられる。この吸収管は、これらの吸着剤が極性の強いメタノールを吸着するが、極性のない二酸化炭素は吸着しないという原理に基づいている。また、直接型メタノール燃料電池発電装置のアノード極から排出される気体を分離するために、この吸収管を用いることも可能であるが、吸着剤を定期的に交換する必要がある。さらに、直接型メタノール燃料電池発電装置の動作温度である 7 0 ~ 8 0 ℃は、メタノールの沸点を超えているため、アノード極からは、大量のメタノールガスが排出される。よって、これらのメタノールガスを吸収管内部に吸収すると、燃料利用効率が著しく減少するといえる問題を生じる。さらに、ニトロフェニルヒドラジンの様な有機物を吸着剤に用いた吸収管は、カソード極から発生する酸化剤とホルムアルデヒドを分離するために利用できるが、カソード極からは水が発生するので、吸収管に水が詰まるという問題を生じる。よって、カソード極から排出される物質の中から液体成分を最初に分離してから、吸収管を用いる必要がある。よって、直接型メタノール燃料電池発電装置内部の配管が複雑になるという問題も生じてくる。

【0 0 1 4】

【発明が解決しようとしている課題】発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、長時間発電における出力の低下を抑制すると共に、環境及び人体に対して有毒な物質の排出を抑制することが可能となる直接型メタノール燃料電池発電装置及び組電池を提供することを目的とする。

## 【0015】

【課題を解決するための手段】第1の本発明は、アノード触媒層とアノード集電体で形成されたアノード極と、カソード触媒層とカソード集電体で形成されたカソード極と、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層に接して挟持されている電解質膜とから形成される起電部単位と、前記アノード集電体に接して配置されている燃料流通路を形成するアノード流路板と、前記カソード集電体に接して配置されている酸化剤流通路を形成するカソード流路板と、前記燃料流通路の1端部に燃料を供給するためのアノード供給口と、前記燃料流通路の他の端部に設けられたアノード排出口と前記酸化剤流通路の1端部に酸化剤を供給するためのカソード供給口と、前記酸化剤流通路の他の端部に設けられたカソード排出口と、前記アノード供給口に接続された燃料収容容器と、前記カソード排出口に接続され、前記起電部単位に供給された燃料、及び酸化剤の未反応物及び前記起電部単位における電池反応の生成物を回収するカソード回収容器を備えた直接型燃料電池発電装置において、前記カソード排出口と前記カソード回収容器とを配管により接続して、カソード排出口から排出される物質を、前記カソード回収容器内に存在している水と接触させて、気液接触を行なうための機構と、前記カソード回収容器内に回収された水溶液を、前記燃料収容容器に送液を行なうための機構とを少なくとも備えたことを特徴とする直接型液体燃料電池発電装置である。

【0016】前記第1の本発明において、前記燃料収容容器に送液手段を介して接続された高濃度の燃料を収容する燃料収容容器をさらに備えることが望ましい。また、前記燃料収容容器とアノード供給口との間に燃料流量制御手段を備えることが、望ましい。これらの手段によって、本発明の直接型液体燃料電池発電装置の長時間稼働を実現することができる。

【0017】また、前記第1の本発明において、前記燃料収容容器もしくはカソード回収容器の少なくとも一方が、容器本体と、前記容器本体内に配置され、気液分離のための仕切り板とからなり、前記仕切り板の一部もしくは全部が気液分離膜から構成されていることが望ましい。この手段は、本発明の直接型液体燃料電池発電装置をモバイル機器の電源に応用する際に必要となる。

【0018】第2の本発明は、アノード触媒層とアノード集電体で形成されたアノード極と、カソード触媒層とカソード集電体で形成されたカソード極と、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層に接して挟持されている電解質膜とから形成されている起電部単位と、前記アノード集電体に接して配置されている燃料流通路を形成するアノード流路板と、前記カソード集電体に接して配置されている酸化剤流通路を形成するカソード流路板と、前記燃料流通路の1端部に燃料を供給するためのアノード供給口と、前記燃料流通路の他の端部に設けられ

たアノード排出口と前記酸化剤流通路の1端部に酸化剤を供給するためのカソード供給口と、前記酸化剤流通路の他の端部に設けられたカソード排出口と、前記アノード供給口に接続された燃料収容容器と、前記カソード排出口に接続され、前記起電部単位に供給された燃料、及び酸化剤の未反応物及び前記起電部単位における電池反応の生成物を回収する回収容器とを備えた直接型燃料電池発電装置を制御する方法において、前記燃料電池発電装置の出力電力量を計測し、前記電力量の累積値を基に、前記燃料の使用量を推定し、所定の使用量を超えた場合に、前記燃料収容容器から前記アノード供給口への前記燃料の供給量を増加させることを特徴とする直接型液体燃料電池発電装置の制御方法である。この方法によって、直接型液体燃料電池発電装置の長時間安定稼働を実現することができる。

【0019】上記本発明において、液体燃料としては、メタノールの水溶液が好ましいが、これに限らず、エタノールのような揮発性の低級アルコールであれば使用可能である。また、アルコールの単一物質に限らず複数のアルコールの混合物水溶液であっても良いし、さらに、触媒によって分解可能な他の揮発性有機物質を含有していても差し支えない。

## 【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の説明においては、液体燃料としてメタノール水溶液を挙げて説明するが、本発明は、液体燃料として、メタノール水溶液に限定されるものではない。

【第1の実施の形態】本発明に係る第1の直接型メタノール燃料電池発電装置を図1～図5を参照して説明する。図1は、本発明に係る第1の直接型メタノール燃料電池発電装置の一実施形態の構成を概略的に示した図で、図2は、図1記載の逆止弁の一例を示す図である。図3は、図1に示された第1の直接型メタノール燃料電池発電装置を制御するための回路図である。図4は、直接型メタノール燃料電池の起電部を直列に積層した状態を示す模式図である。さらに、図5は、本発明に係る第1の直接型メタノール燃料電池発電装置を運転するための手順の一例を示す流れ図である。

【0021】燃料電池起電部単位6は、図1に示すように、アノード流路板7、アノード集電体3、アノード触媒層2、電解質膜1、カソード触媒層4、カソード集電体5及びカソード流路板8を備える。これらの、アノード流路板7、アノード集電体3、アノード触媒層2、電解質膜1、カソード触媒層4、カソード集電体5及びカソード流路板8はそれぞれ公知のものをを用いることができる。メタノール水溶液が収容されているメタノール水溶液容器16は、送液ポンプ19（以下、第1の送液ポンプと称す）を介してアノード流路板7のメタノール供給口12に接続されている。また、アノード流路板7のメタノール排出口13は、メタノール水溶液容器16に

接続されている。空気のような酸化剤を供給するための酸化剤供給手段としては、ポンプ（もしくは送風ファン）20がカソード流路板8の酸化剤供給口14に接続されている。カソード流路板8の排出口15は、逆止弁24を介してカソード回収容器18に接続されており、カソード極から排出される水及び余剰分の酸化剤が容器18中に回収される仕組みになっている。さらに、カソード回収容器18中には、発電開始前から水が収容されており、その液面以下に管26が接続されているので、カソード極から排出される気体を水中で気液接触することが可能な構造になっている。

【0022】カソード極から排出されるメタノール、ホルムアルデヒド及び蟻酸は、空気や二酸化炭素などと比較して、水に対する溶解度が二桁以上高いので、水中で気液接触を行えば、これらの物質は液中に溶け込み、容器18の気体中には空気や二酸化炭素のみが排出される。特に、容器18の内圧が高い程効果的であり、逆止弁24に用いる弾性体を調整することにより実現可能である。さらに、逆止弁24は、カソード回収容器18内部の液体が逆流することを抑える働きもしている。例えば、逆止弁24は、図2の様に、管の内部に固定された弁である弾性体27によって作製することが可能である。即ち、図2からも分かる様に、右から流れてくる空気及び水に対しては、破線の様に弾性体27が縮むことにより通過することが可能となるが、逆に左からの流れに対しては抵抗体となり、流れを妨げる。

【0023】さらに、図1に見られるように、負荷電流の経時変化から評価されるメタノール水溶液容器内のメタノール水溶液の濃度に応じて、メタノール水溶液容器16にメタノール水溶液を補充するメタノール補充手段として、第2のメタノール水溶液容器17と送液ポンプ21（以下第2の送液ポンプと称す）とを備える。さらに、メタノール水溶液容器16の上面は、カソード回収容器18の液面以下の部分に、逆止弁23を介して接続されており、メタノール水溶液容器16から排出される気体をカソード回収容器18内部の水で気液接触を行なう様に構成されている。このことにより、メタノール水溶液容器16から排出される気体のうち、メタノールガスとホルムアルデヒドは、カソード回収容器18中の水に溶け込み、カソード回収容器18の気体中には二酸化炭素のみが排出されることになる。さらに、カソード回収容器18中の液体を第1のメタノール水溶液容器16に送液するために、送液ポンプ22（以下、第3の送液ポンプと称す）を介して、カソード回収容器18と第1のメタノール水溶液容器16は接続されている。これにより、カソード回収容器18中の液中に溶け込んでいるメタノール、ホルムアルデヒド及び蟻酸を、アノード極の反応を行なうための燃料として再利用できるだけでなく、環境及び人体に対して有害なこれらの物質を完全に分解することが可能となる。また、カソード回収容器1

8に蓄積された気体を外部に排出するため、カソード回収容器18から逆止弁25を通して外部へ管28が出ている。さらに、その管の先には、蓋29がついており、第1の直接型メタノール燃料電池が発電していない時に、カソード回収容器中の水が蒸発してなくなることを妨げている。

【0024】カソード回収容器中の水が完全に蒸発すると、発電再開時に、カソード回収容器18中での気液接触を行なえなくなるだけでなく、カソード触媒層4及び電解質膜1が乾燥による劣化を起し、出力が低下する原因ともなる。また、この蓋29の部分に活性炭やホルムアルデヒド吸着剤（例えば、ニトロフェニルヒドラジン）を装着することも可能であり、有毒物質の外部への排出を極力抑制することも可能となる。

【0025】次に、この第1の直接型メタノール燃料電池を制御するための装置に関して図3を用いて説明する。この制御装置は、負荷電流を運転時間に対応させて経時変化として記録したものから評価されるメタノール水溶液容器16内のメタノール水溶液の濃度に応じて、アノード流路10を流れるメタノール水溶液の流量Jm（mL/min）を制御する流量制御手段は、メタノール流量制御装置と、電流経時変化記録評価装置とを備える。第1のメタノール水溶液容器16から起電部（DMFC）に送液する手段として、第1の送液ポンプ19を、メタノール補充手段として、第2のメタノール水溶液容器17と第2の送液ポンプ21を、さらに、カソード回収容器18から第1のメタノール水溶液容器16に水を送液する手段として、第3の送液ポンプ22を備える。また、第1、第2、及び第3の送液ポンプは、メタノール流量制御装置31及び電流経時変化記録評価装置32によって制御されている。また、外部回路33は燃料電池起電部（DMFC）に接続されている。電流経時変化記録評価装置32は、メタノール流量制御装置31及び外部回路33に接続されている。さらに、燃料電池起電部（DMFC）を加熱するためのヒータ（図示しない）は、アノード流路板及びカソード流路板の双方に装着されている。その他、このシステムに組み込まれている送液ポンプ、送風ファン及びヒータを含む補器類34は、直接型メタノール燃料電池の出力で駆動させるため、補器類34の電源は、直接型メタノール燃料電池起電部（DMFC）に直結されている。

【0026】例えば、この流量制御手段31は、直接型メタノール燃料電池から外部回路33に出力される電流の経時変化を電流経時変化記録評価装置32で記録し、そのデータから評価されるメタノール水溶液容器16中のメタノール水溶液濃度に応じて送液ポンプ19の送液量を、メタノール流量制御装置31で制御することによって実行される。

【0027】さらに、メタノール補充手段は、メタノール流量制御装置31で評価されたメタノール濃度に応じ

て第2の送液ポンプ21に命令を送り、第2のメタノール水溶液容器17から第1のメタノール水溶液容器16に送液を行うことによって実行される。

【0028】実験的には、メタノール水溶液容器内部のメタノール水溶液の濃度が0.5M以下になると、起電部内部でメタノール不足を生じ、出力は急激に減少する。よって、第1のメタノール水溶液容器16中のメタノール水溶液の濃度が0.5M以下になった場合、メタノール水溶液を残した状態でメタノール水溶液容器16を交換する必要がある。そこで、図1、図3にある様に、第2のメタノール水溶液容器17から濃いメタノール水溶液を第1のメタノール水溶液容器16に送液することにより、第1のメタノール水溶液容器16中のメタノール濃度を0.5M以上にすれば、第1のメタノール水溶液容器16中のメタノール水溶液を再利用することが可能となり、容器16中のすべてのメタノール水溶液を使いこなすことができる。また、第2のメタノール水溶液容器17は、補充専用であるため、第2のメタノール水溶液容器17中のメタノール水溶液をすべて使いきった時点で、第2のメタノール水溶液容器17を交換することが可能となる。同時に、カソード回収容器18からも水を第1のメタノール水溶液容器16に送液し、アノード極中の水不足を解消することが可能となる。さらに、第1のメタノール水溶液容器16中のメタノール濃度を初期の濃度に戻すことにより出力を回復させることも可能となる。

【0029】従って、第1の直接型メタノール燃料電池発電装置によると、メタノール水溶液容器を交換する時期の判断が容易になるだけでなく、工業的には使用済みメタノール水溶液容器を回収する上でも便利となる。また、以上の説明からも明かな様に、第2のメタノール水溶液容器17には濃いメタノール水溶液容器を入れるために、第1のメタノール水溶液容器16の容積と比較して容積を小さくすることが可能である。よって、直接型メタノール燃料電池の燃料容器の容積を最小限度に抑えることができる。また、大気中に放出することが規制されている有毒物質を燃料として再利用するだけでなく、完全に分解することも可能となる。

【0030】(第1の実施の形態の変形例)さらに、この図1に示す発電装置においては、燃料電池起電部単位6を複数備えることが可能である。図4に、複数の燃料電池起電部6を直列に積層した例を示す。この場合、図4の矢印のメタノール流路を示すように、メタノール水溶液は、個々の燃料電池起電部6に供給され、また、個々の燃料電池発電起電部6から排出されたメタノール水溶液は、一つの経路にまとめられてメタノール水溶液容器16に回収される(以下、並列送液法と称す)。一方、図15に示したアノード流路板150のメタノール排出口153と隣に積層された起電部のアノード流路板のメタノール供給口152を接続することにより、積層

された起電部に、分岐しない一本のメタノール流路でメタノールを送液することも可能である(以下、直列送液法と称す)。また、複数送液ポンプを備え、それぞれのポンプは、幾つかの起電部に直列に送液を行い、それらの経路を並列に束ねる方法も可能である。

【0031】本発明に係る第1の直接型メタノール燃料電池発電装置は、アノード極及びカソード極で発生した人体及び環境に対して有毒な物質を、完全に分解することが可能となるだけでなく、燃料として再利用することにより長時間駆動における出力低下を抑制することも可能となる。よって、工業的には大変有用なものである。

【0032】(メタノール水溶液算出手段)次いで、直接型メタノール燃料電池から流れ出る電流の経時変化からメタノール水溶液容器のメタノール水溶液濃度を算出する手段について説明する。簡単には、外部回路に時刻tにおいて流れ出る電流をI(t)とすると、メタノール水溶液容器のメタノール水溶液濃度Cm(t)は、下記数1の式で与えられる。

【0033】

【数1】

$$C_m(t) = \frac{1}{C_m^0} \frac{V_m}{V} \frac{1}{\alpha F} \frac{Z_1}{\alpha F} \frac{dI(t)}{dt} \\ = \frac{1}{C_m^0} \frac{V_m}{V} \frac{1}{\alpha F} \frac{Z_1}{\alpha F} \frac{dI(t)}{dt} \frac{1}{V_m} + \frac{1}{C_m^0} \frac{V_m}{V} \frac{1}{\alpha F} \frac{Z_1}{\alpha F} \frac{dI(t)}{dt} \frac{1}{V_m}$$

数1の式は、アノード触媒層中での反応がメタノール分子と水分子を一対で消費することに基づいている。但し、Cm<sup>0</sup>はメタノール水溶液容器に最初に入っているメタノール水溶液濃度(M)、Vm、Vwはメタノール及び水のモル体積、Vはメタノール水溶液容器の体積を表す。

【0034】より正確なメタノール濃度を知りたい時には、外部回路に流れ出る電気量とメタノール水溶液容器のメタノール濃度を測定し、その関係を実験的に導くことも可能であり、それを装置に記憶させておけば、装置内部から流れ出る電流の経時変化を記録評価することにより送液するメタノール水溶液の流速を正確に変化させることが可能となる。さらに、外部回路に流れ出る電気量とメタノール水溶液容器のメタノール濃度の関係を装置内部に記憶させておけば、どの時点でメタノール水溶液容器のメタノール水溶液を交換する必要があるかも分かり、市販されている二次電池と同様バッテリー切れのサインを出すことも可能となり、工業上有利である。さらに、第2のメタノール水溶液容器を透明な容器で作製すれば、視覚的にもバッテリー切れを判断することも可能となり、第一の直接型メタノール燃料電池発電装置は、より工業的に有利なものとなる。

【0035】さらに、図5に、第1の直接型メタノール燃料電池発電装置を運転するための流れ図の一例を示す。開始の時点(S0)では、流れ図中のパラメータQとNは0に設定されている。ループは時間Δtの間隔で

実行され、直接型メタノール燃料電池から流れ出る電流  $I(t)$  を経時変化として測定する。さらに、ステップ S2 の  $Q = Q + I(t) \Delta t$  の計算は、電気量  $Q$  を求めるために電流を時間について積分することを表している。これにより計算された  $Q$  に対して、メタノール水溶液容器中のメタノール濃度  $C$  を推測する。この推測は、例えば、数式 1 を用いることにより可能となる。さらに、流れ図中のステップ S4 の  $C_A$  は、出力に対するメタノール水溶液の流量依存性が大きくなるメタノール濃度に設定されており、例えば、2 M を選ぶとする。第 1 のメタノール水溶液容器中のメタノール濃度が  $C_A$  を超えている間は、すなわち S4 の比較が、Yes で制御が S1 に移った場合は、ポンプ出力を変化させることはない。逆に、 $C_A$  より第 1 のメタノール水溶液容器中のメタノール濃度が下がった場合は、ポンプ出力を増加させる必要がありステップ S6 でポンプ出力を増加させる命令を実行し、制御を S1 に戻す。これによって、必要な範囲内で連続的にもしくは断続的にポンプ出力を増大させる。しかし、第 1 のメタノール水溶液容器中のメタノール濃度が所定の濃度である  $C_B$  より下がった場合には、メタノール水溶液容器にメタノール水溶液を補充する命令を与える（ステップ S7）。この  $C_B$  は 0.5 M 以上に設定されるべきであり、これ以下にメタノール濃度が下がると、どれだけポンプ出力を増大させても出力を回復することができないため、第 2 のメタノール水溶液容器から第 1 のメタノール水溶液容器にメタノール水溶液を、カソード回収容器から第 1 のメタノール水溶液容器に水を送液する。送液を行うメタノール水溶液と水の量は常に同じ量であり、第 1 のメタノール水溶液容器中のメタノール濃度を初期の状態に回復させるのに必要な量の送液を行う。送液後は初期の状態に戻るため、パラメータ  $Q$  を 0 にリセットする必要がある（ステップ S7）。この過程を繰り返し、第 2 のメタノール水溶液容器中のメタノール水溶液を使い切る送液回数  $N_c$  を超えた時点で（ステップ S9 の評価の結果）、第 2 のメタノール水溶液容器を交換する様に命令を与える（ステップ S10）。また、直接型メタノール燃料電池発電装置による発電が中断された場合には、パラメータ  $Q$ 、 $N$  の値を記憶させておく必要があり、発電が再開された場合には、この値から流れ図を開始させる様に設計する必要がある。

【0036】（気液分離容器）本発明に係る気液分離容器の一例を図 6 から図 9 を参照して説明する。図 6 は、本発明に係る気液分離容器の一例を示す模式図である。図 7 は、気液分離容器の仕切り板に装着する気液分離膜の配置の一例を示す模式図である。図 8 は、気液分離容器を第 1 のメタノール水溶液容器に用いた場合における気体及び液体の流れを示す模式図である。図 9 は、気液分離容器をカソード回収容器に用いた場合における気体及び液体の流れを示す模式図である。

【0037】図 6 に示す様に、気液分離容器の内部には、気体部分 60a（以下、気相と称す）と液体部分 60b（以下、液相と称す）を分離する仕切り板 61 が装着されており、内壁と仕切り板の間にはばねのような弾性体 62 が接続されている。よって、液面以下に管 63 を接続し、外部から液体を注入すると、ばね 62 が収縮し、仕切り板 61 は上昇する。そのため、気体部分が圧縮されるため、容器 64 内部の内圧が上昇する。そして、容器 64 の気相に、逆止弁 65 を介して管 66 を接続すれば、ある程度内圧が高くなった時点で、外部へ気体が排出される様にすることが可能である。図 6 に示した様な気液分離容器を用いれば、容器の上下が入れ替わったとしても、容器内部の気体と液体が再び混じることがない。よって、容器の置かれた方向に拘わらず、外部へ気体を排出することが可能となる。この様な原理を可能にするために、仕切り板の一部もしくは全体には、気液分離膜 67 が装着されている。一般に、液体の透過を防ぎ、気体のみが透過する様な材料としては、コルクの様な多孔質体やゴアテックスに代表される有機膜が挙げられる。しかし、本発明に係る気液分離容器は、液相に注入された気体を、液体中で気液接触を行い、液体に対する溶解度の低い気体のみを仕切り板上部へ透過させることを目的としている。よって、液相に注入された気体の中で、溶解度の高い気体が液体中に溶解する間もなく、気相へ透過してしまう程、透過度が高い分離膜を用いることは有効ではない。よって、一般には、気体に対する透過度が高い多孔質体よりも有機膜を用いる方が望ましい。

【0038】さらに、液体の透過を抑えると同時に気体の透過を向上するためには、分離膜の孔径を調整する必要がある、加工の点からも有機膜の方が有利である。これらの観点から、本発明においては、気液分離膜として、有機膜を採用することにした。但し、有機膜は多孔質体よりも強度が弱いため、膜の端の部分と内壁の間の部分に隙間ができると、その部分から液体が仕切り板上部に侵入する可能性がある。よって、内壁と仕切り板が接している方が望ましい。この様な観点から、仕切り板上の分離膜の配置の仕方を検討した。図 7 (a) ~ 図 7 (e) の斜線の部分 71a が気液分離膜が装着されている部分である。図 7 (a) ~ 図 7 (d) の様に、気液分離膜が内壁と接している様な配置よりも、図 7 (e) の様に、気液分離膜が内壁に接していない配置の方が望ましい。

【0039】次に、気体分離容器を、第 1 の直接型メタノール燃料電池における第 1 のメタノール水溶液容器に用いた場合について説明する。図 8 に示す様に、メタノール水溶液が第 1 の送液ポンプによって排出され、反応で生じた二酸化炭素と余剰分のメタノール水溶液が液相に注入される。液体はメタノール水溶液であり、蒸発するメタノールガスと二酸化炭素が、気液分離膜を通して

気相中に透過することになる。さらに、気相からは、二酸化炭素と容器内部で蒸発したメタノールガスが排出される。このような気液分離を行なうためには、分離膜として、ポリエーテルスルホン系膜を用いることが最も望ましい。その理由は、二酸化炭素の膜に対する溶解度が大きいからである。

【0040】さらに、気体分離容器を、第1の直接型メタノール燃料電池におけるカソード回収容器に用いた場合について説明する。図9に示す様に、カソード極の反応で発生した水及び余剰分の酸化剤及び副生成物（ホルムアルデヒド、蟻酸）及び未反応物であるメタノールが液相中に注入され、液相中で気液接触を行なう。さらに、アノード極中で発生した二酸化炭素とメタノールガスも又、液相中に注入され、液相中で気液接触を行なう。液体は水であり、水に対する溶解度の高いホルムアルデヒド、蟻酸及びメタノールは、水に溶解し、二酸化炭素と酸化剤（空気または酸素）は、気液分離膜を通して気相中に透過することになる。よって、ホルムアルデヒド及び蟻酸を含んだメタノール水溶液が、液相から排出されることになる。さらに、気相からは、二酸化炭素と酸化剤が外部へ排出される。このような気液分離を行なうためには、分離膜として、セルロース系膜、キトサン系膜、PVA系膜及びそれらを主成分とする複合膜を用いることが最も望ましい。何故なら、アルコール成分を通しにくい一方で、酸化剤や二酸化炭素を通しやすい性質を持っているからである。

【0041】〔第2の実施の形態〕次に、本発明に係る第2の直接型メタノール燃料電池発電装置の一例を図10を参照して説明する。図10は、本発明に係る第2の直接型メタノール燃料電池発電装置の一例を示す概要図である。この第2の直接型メタノール燃料電池発電装置は、第1の直接型メタノール燃料電池発電装置における第1のメタノール水溶液及びカソード回収容器に、気液分離機能を有する容器を用いることを特徴としている。送液及び送気の方法に関しては、第1の直接型メタノール燃料電池発電装置と全く同様である。しかし、気液分離容器を用いれば、発電装置の上下が入れ替わったとしても、容器内部の気体及び液体が再び混合することがないので、図10記載の送液及び送気を円滑に行なうことが可能である。よって、第2の直接型メタノール燃料電池発電装置は、モバイル用途の電子機器の電源として利用が可能となる。

【0042】なお、以上の説明では、本発明の燃料としてメタノール水溶液を用いて説明したが、メタノールに代えて、エタノールのような他の揮発性低級アルコールを採用しても差し支えない。また、このアルコールには、他のアルコールもしくは、揮発性有機物が含有されていても差し支えない。

【0043】

【実施例】以下、図面を参照して実施例を詳細に説明す

る。

（実施例1）内容積7cm×5cm（断面積）×10cm（高さ）のプラスチック製の容器を用意した。容器のそれぞれの面の厚さは1mmである。また、この容器は透き通っているため内部を観察することが可能である。図11に示す様に、側面の最も下の部分に、断面積1cm×1cmの穴を空け、長さ3cmのプラスチック製の管（管A）を接続した。管と容器の隙間からメタノール水溶液が滴れない様に、接合部分のシーリングを行なった。側面の反対側には、上面から0.5cmの部分に断面積1cm×1cmの穴をあけ、長さ3cmのプラスチック製の管（管B）を接続した。また、容器の内圧が上がった時に管が抜けたりしない様に、接着剤を用いて固定した。さらに、管Bには、市販の逆止弁を取り付けた。逆止弁として、AとBを用意し、それぞれ、容器の内圧が1.01気圧、もしくは、1.02気圧以上になった時に、容器中の気体が外部へ排出される様設定されている。容器には、高さ6cmの所まで水を入れ、直接型メタノール燃料電池の動作温度に匹敵する70℃まで加熱した混合比1：10（メタノールガス：二酸化炭素のモル比）の混合気体を、ポンプを用いて10ml/minの流速で、管Aから送気し、気液接触を行なった。但し、容器自体は加熱を行わず、室温のまま実験をおこなった。最初に、逆止弁Aを取り付けて実験を行なった。約9秒後逆止弁が開き、管Bから気体が排出されることが確認された。排出された気体のサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィのTCD法により気体のモル比を調べたところ、メタノールガス：二酸化炭素＝1：950であることが分かった。水中での気液接触は、メタノールガスと二酸化炭素の混合気体からメタノールガスを取り除くことに対して有効であることが確認された。

【0044】さらに、逆止弁Aを逆止弁Bと交換し、同様の実験を行なった。約20秒後に逆止弁が開き、管Bから気体が排出されていることが確認された。ガスクロマトグラフィのTCD法により、混合気体のモル地は、メタノールガス：二酸化炭素＝1：1005であることが分かった。容器の内圧が上がる程気液接触の効果が有効となることが確認された。

【0045】（実施例2）

＜気液分離容器の作製＞7cm×5cmの断面積を持ち、高さ10cmのプラスチック製の容器を用意した。容器の各面の厚さは1mmである。また、この容器の上面は空いており、別個に厚さ2mm、7.1cm×5.1cmの断面積をもつプラスチック製の蓋を用意した。この容器は透き通っているため内部を観察することが可能である。さらに、図19にある様に、側面の最も下の部分に、断面積1cm×1cmの穴を空け、長さ3cmのプラスチック製の管（管A）を接続した。管と容器の隙間からメタノール水溶液が滴れない様に、接合部分のシ

ーリングを行なった。側面の反対側には、上面から 0.5 cm の部分に断面積 1 cm $\times$ 1 cm の穴をあけ、長さ 3 cm のプラスチック製の管（管 B）を接続した。また、容器の内圧が上がった時に管が抜けたりしない様に、接着剤を用いて固定した。管 B には、実施例 1 で用いた逆止弁 B を取り付け付けた。

【0046】次に、容器の蓋の中心に市販のばねを取り付け、ばねのもう一方の端に、厚さ 1 mm、断面積 5 cm $\times$ 7 cm のプラスチック製の仕切り板を固定した。この仕切り板の断面図を図 20 に示す。図 20 に示す様に、仕切り板には、4 箇所の穴（斜線の部分）が空いており、その部分に気液分離膜を装着する。気液分離膜としては、厚さ 100  $\mu$ m、断面積 2.2 cm $\times$ 1.2 cm のポリスルホンの膜（膜 A）と、厚さ 100  $\mu$ m、断面積 2.2 cm $\times$ 1.2 cm の酢酸セルロースの膜（膜 B）を、それぞれ 4 枚用意した。膜 B はセルロース系膜である。まず、膜 A を仕切り板の穴にシール固定した。次に、仕切り板の縁の部分にグリースを塗り、仕切り板が容器内壁を滑らかにすべるか確認した。最後に、容器の 6 cm の高さまで水を入れた後、蓋を閉じ、蓋と外壁の接触部分から気体が漏れない様に、接触部分をシーリングした。仕切り板が液面に接して止まったのを確認してから、以下の実験を行なった。実験は、実施例 1 と同様、直接型メタノール燃料電池の動作温度に匹敵する 70 $^{\circ}$ C まで加熱した混合比 1 : 10（メタノールガス：二酸化炭素のモル比）の混合気体を、ポンプを用いて 10 ml/min の流速で、管 A から送気し、気液接触を行なった。但し、容器自体は加熱を行わず、室温のまま実験をおこなった。最初、気体は、仕切り板と液面の下の部分に溜まり、仕切り板が徐々に上昇するのが観察された。約 1 分後に 5 mm 程度上昇した時点で、仕切り板の上昇が止まった。その後、約 2.5 秒後に逆止弁が開き、管 B から気体が排出されることが確認された。排出された気体のサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィの TCD 法により気体のモル比を調べたところ、メタノールガス：二酸化炭素 = 1 : 2110 であることが分かった。気液分離膜を用いると、液相中に注入された気体が、すぐに気相へ抜けないうえ、実施例 1 の場合よりもメタノールが液中に溶解したと考えられる。そのため、気液分離容器を用いれば、気液接触がより効果的になることが確認された。また、容器を外から観察すると、気液分離膜を通して、液体は気相へほとんど浸入していないことが分かった。

【0047】次に、蓋を外し、仕切り板の気液分離膜を膜 B に交換した。その後、容器中の液体を捨て、再び、水を 6 cm まで入れた。その後、蓋を閉め、接触部分のシーリングを行なった。前と同様、仕切り板が液面に接して止まった後、実験を行なった。実験は、実施例 1 と同様、直接型メタノール燃料電池の動作温度に匹敵する 70 $^{\circ}$ C まで加熱した混合比 1 : 10（メタノールガス：

二酸化炭素のモル比）の混合気体を、ポンプを用いて 10 ml/min の流速で、管 A から送気し、気液接触を行なった。但し、容器自体は加熱を行わず、室温のまま実験を行なった。膜 A を用いた時と同様、最初、気体は、仕切り板と液面の下の部分に溜まり、仕切り板が徐々に上昇するのが観察された。約 1 分 30 秒後に 1 cm 程度上昇した時点で、仕切り板の上昇が止まった。その後、約 3.3 秒後に逆止弁が開き、管 B から気体が排出されることが確認された。排出された気体のサンプリングを行い、ガスクロマトグラフィの TCD 法により気体のモル比を調べたところ、メタノールガス：二酸化炭素 = 1 : 4235 であることが分かった。膜 B は膜 A よりメタノールガスを透過しにくいいため、膜 A を用いた場合よりも膜 B を用いた方が、メタノールが液中に溶解したと考えられる。即ち、水で気液接触を行う場合は、気体分離膜としては、膜 B の方が優れていることが確認された。

#### 【0048】（実施例 3）

<直接型メタノール燃料電池の起電部の作製> 公知のプロセス（R. Ramakumar et al. J. Power Sources 69（1997）75）により、アノード用触媒（Pt : Pu = 1 : 1）担持カーボンブラックとカソード用触媒（Pt）担持カーボンブラックを作製した。触媒担持量は、カーボン 100 に対して重量比でアノードは 30、カソードは 15 とした。アノード触媒層は、前記プロセスにおいて作製したアノード用触媒担持カーボンブラックにパーフルオロカーボンスルホン酸溶液（DuPont 社ナフィオン溶液 SE-20092）とイオン交換水を加え、前記触媒担持カーボンブラックを分散させてペーストを作製した。このペーストを、撥水処理済カーボンペーパー TGP-H-120（E-TEK 社製）の上に 550  $\mu$ m 塗布して乾燥させた。カソード触媒層は、前記プロセスにおいて作製したカソード用触媒担持カーボンブラックにパーフルオロカーボンスルホン酸溶液（DuPont 社ナフィオン溶液 SE-20092）とイオン交換水を加え、前記触媒担持カーボンブラックを分散させてペーストを作製した。このペーストを、撥水処理済カーボンペーパー TGP-H-090（E-TEK 社製）の上に 255  $\mu$ m 塗布して乾燥させた。市販のパーフルオロカーボンスルホン酸膜（DuPont 社ナフィオン 117）の両面に、前記プロセスで作製したアノード触媒層とカソード触媒層をホットプレス（125 $^{\circ}$ C、5 分間、100 kg/cm $^2$ ）によりプレスを行い、接合を作製した。但し、断面積は 10 cm $^2$  になる様に作製した。さらに、作製した接合を切断し、電子顕微鏡で観察したところ、アノード触媒層厚は 105  $\mu$ m、カソード触媒層は 50  $\mu$ m であることが分かり、良好な接合が作製できていることが確認された。

【0049】<直接型メタノール燃料電池の作製> 次

に、作製した起電部をカーボン製のセパレータに装着し、ネジで締め付けることにより密閉した。セパレータにはシリコンラバーヒーターが装着されており、市販の温度コントローラーを用いて、ホルダー内部が常時70℃になる様に温度制御した。また、セパレーターには、アノード側、カソード側共に、図2の形状の流路板の溝が切られており、inletの部分にチューブを接続し、ポンプによってメタノール水溶液もしくは空気を供給することが可能である。また、アノード流路板の排出口の部分にチューブを接続して、アノードカーボンペー

10 ペーに浸み込まなかったメタノール水溶液をメタノール水溶液容器に戻る様に、メタノール水溶液容器にチューブの一方を接続した。さらに、カソード極側流路板排出口に管を接続し、カソード極から排出される水をカソード回収容器に回収した。カソード回収容器としては、上面が空いた通常のビーカーを用いた。そして、メタノール水溶液容器（容積10ml）にメタノール水溶液を入れ、市販の送液ポンプを用いて送液した。カソード側には、市販のエアーポンプを用いて空気を送気した。空気の流量は、市販のマスフローコントローラーを用いて調

20 整した。送液は0.06ml/minから6ml/minまでの範囲で調整可能であり、送気は20ml/minから5l/minの範囲で調整可能であることを確認した。負荷には市販の電子負荷機を用いた。電圧検出手段には、市販のデジタルマルチメーターを用いた。

【0050】＜電流電圧特性の測定＞2Mのメタノール水溶液を流量を0.1ml/minでアノード触媒層に送り、500ml/minの流量で空気をカソード触媒層に送り、1.5Aの負荷電流を流しながら電圧の変化を測定した。測定結果を図21に示す。電圧は、50分電流を流した時点までは、ほぼ3.7Vで一定であったが、その直後電圧が急激に減少した。数1より見積もれるメタノール水溶液の濃度は1.2Mであり、起電部内部で、メタノール燃料不足を起こしていると考えた。そこで、メタノール送液流量を0.4ml/minとすると、再び1.5Aの負荷電流を取ることが可能になり、約0.45Vまで電圧が回復し、さらに30分負荷電流を流しつづけることができた。メタノール流量を4倍にすることにより出力が回復されることを確認することができた。測定後、メタノール水溶液容器中のメタノール水溶液のメタノール濃度をガスクロマトグラフィーで測定したところ0.6Mになっており、約9mlのメタノール水溶液が容器中に残った。一方、カソード回収容器には、約0.5mlの水が回収されていた。その水をガスクロマトグラフィーのTCD法で測定したところ、ホルムアルデヒドを含む約濃度0.01Mのメタノール水溶液であることが確認された。

【0051】（実施例4）次に、第2のメタノール水溶液容器に、20Mのメタノール水溶液を125ml入れ、その中の0.75mlを第1のメタノール水溶液容

器に注いだ。さらに、カソード回収容器中の溶液を0.25ml、第1のメタノール水溶液容器に注いだ。このことにより、第1のメタノール水溶液容器中には、ほぼ2Mのメタノール水溶液が10ml入っていることになる。さらに、実施例5と同様の実験を行ったところ、図21とほぼ同様の実験結果が得られた。そこで、1.5Aの負荷電流を1時間20分流した時点で、第2のメタノール水溶液容器から0.75mlのメタノール水溶液とカソード回収容器から0.25mlの溶液を第1のメタノール水溶液容器に加え、再び1.5Aの負荷電流を流した。この作業を5回繰り返すことにより、6時間40分連続駆動を行うことができた。その後、第1のメタノール水溶液中のメタノール濃度をガスクロマトグラフィーで測定した所、約0.65Mになっており、9ml残っていることが確認できた。また、第2のメタノール水溶液中には、ほとんどメタノール水溶液は残っていなかった。さらに、カソード回収容器には、2.2mlの溶液が残っていることが確認された。この溶液をガスクロマトグラフィーのTCD法により調べた結果、ホルムアルデヒドを含む約0.015Mのメタノール水溶液であることが確認された。

【0052】

【発明の効果】長時間発電における出力の低下を抑制すると共に、環境及び人体に対して有毒な物質の排出を抑制することが可能となる直接型液体燃料電池発電装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の直接型液体燃料電池発電装置の一実施形態を示す概略図。

【図2】 本発明において用いる逆止弁の一例を示す概略図。

【図3】 本発明の直接型液体燃料電池発電装置の制御系統を示す概念図。

【図4】 本発明の一実施形態の変形例である直接型メタノール燃料電池の起電部を積層して直列に接続した際のメタノール水溶液送液方法の一例を示す概略図。

【図5】 本発明の直接型メタノール燃料電池発電装置の運転のフローを示した流れ図。

【図6】 本発明において用いることのできる気液分離機能付き容器の概略図。

【図7】 本発明において用いられる気液分離機能付き容器で採用されるしきり板の概略図。

【図8】 気液分離機能付き容器を第1のメタノール水溶液容器に適用した例を示す概略図。

【図9】 気液分離機能付き容器を第1のメタノール水溶液容器に適用した他の例を示す概略図。

【図10】 本発明の直接型メタノール燃料電池発電装置の第2の実施の形態を示す概略図。

【図11】 実施例1における実験装置を示す模式図。

【図12】 実施例2における実験装置を示す模式図。

21

22

【図 13】 実施例 3 における測定結果を示す特性図。

【図 14】 従来の標準的な直接型メタノール燃料電池発電装置の概略図。

【図 15】 従来の標準的な直接型メタノール燃料電池発電装置の流路板の 1 例を示す模式図。

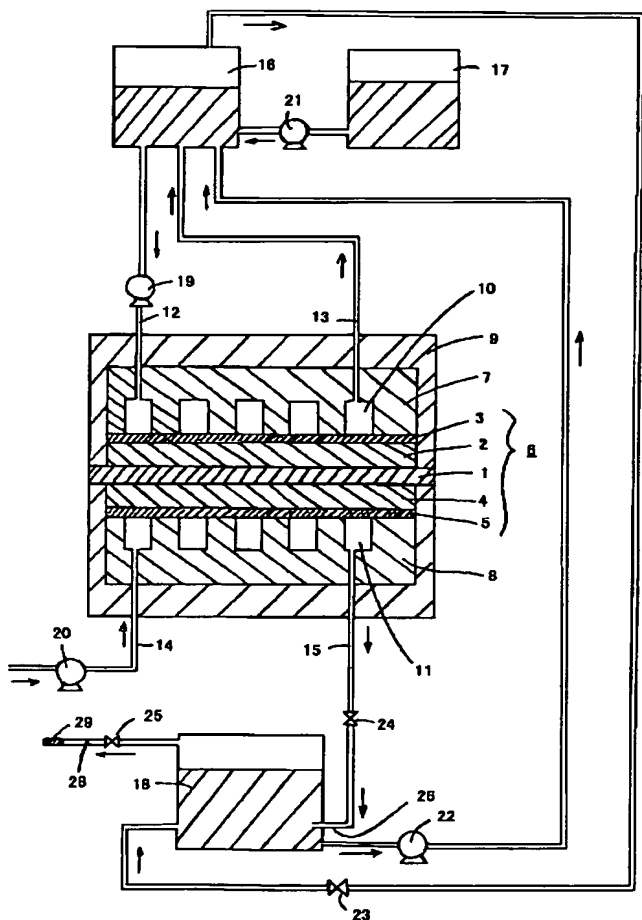
【図 16】 従来の他の直接型メタノール燃料電池発電装置の概略図。

【符号の説明】

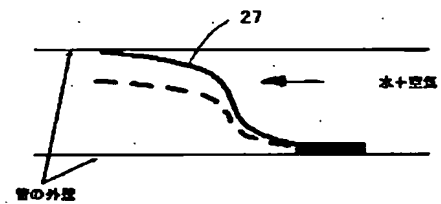
- 1…電解質膜  
2…アノード触媒層  
3…アノード集電体  
4…カソード触媒層  
5…カソード集電体  
6…起電部単位

- 7…アノード流路板  
8…カソード流路板  
9…セパレータ  
10…メタノールチャンネル（アノード流路）  
11…ガスチャンネル（カソード流路）  
12…燃料供給口（アノード供給口）  
13…燃料排出口（アノード排出口）  
14…酸化剤供給口（カソード供給口）  
15…酸化剤排出口（カソード排出口）  
16…第 1 のメタノール水溶液容器  
17…第 2 のメタノール水溶液容器  
18…カソード回収容器  
19, 20, 21, 22…ポンプ  
23, 24, 25…逆止弁

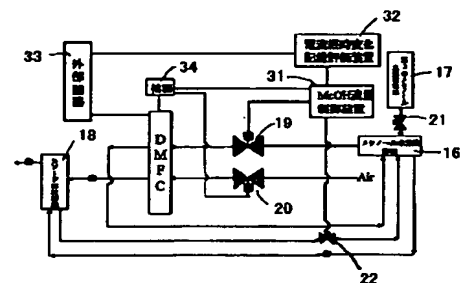
【図 1】



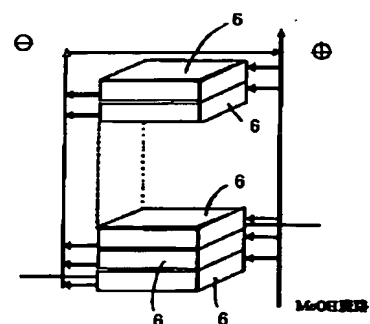
【図 2】



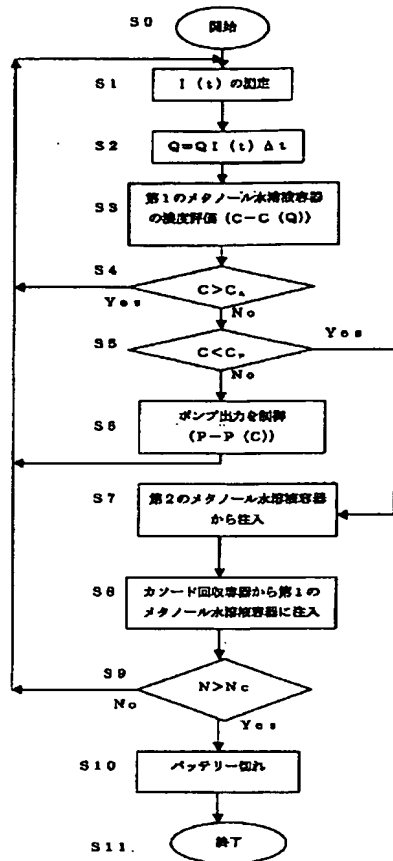
【図 3】



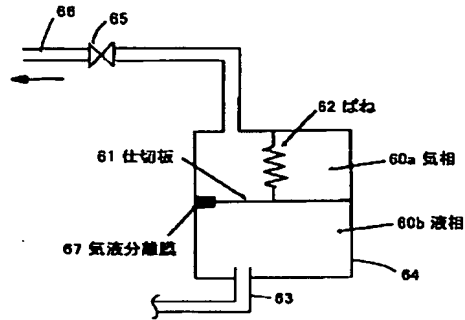
【図 4】



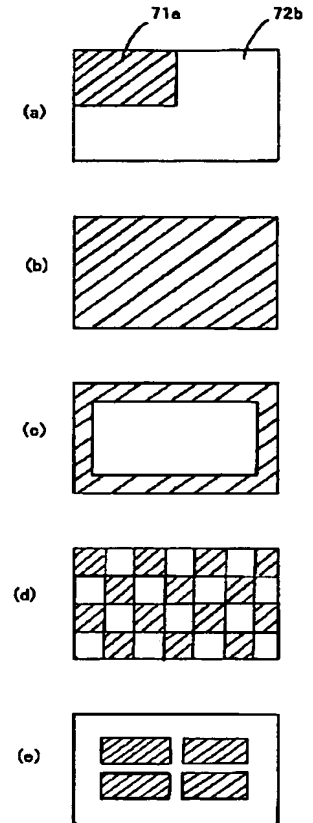
【図 5】



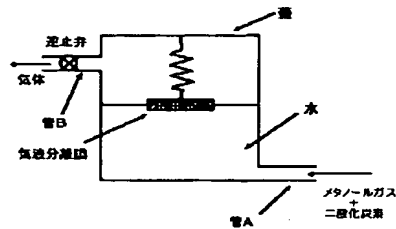
【図 6】



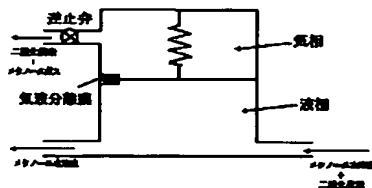
【図 7】



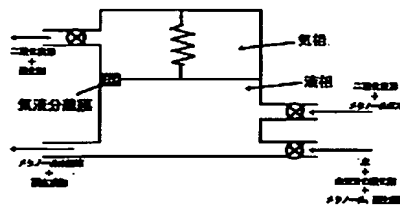
【図 12】



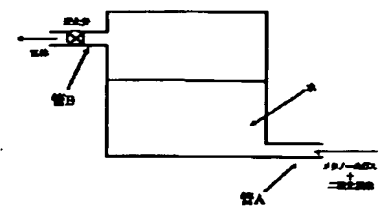
【図 8】



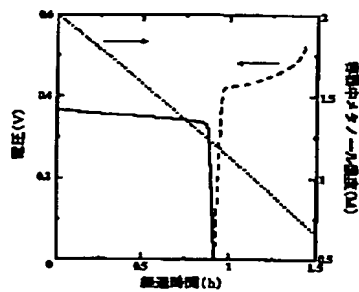
【図 9】



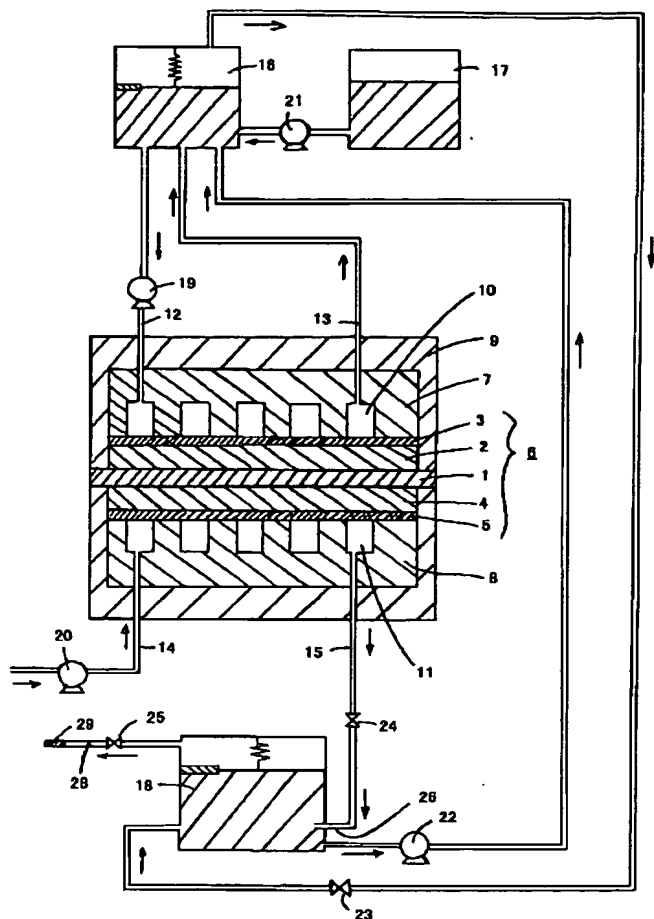
【図 11】



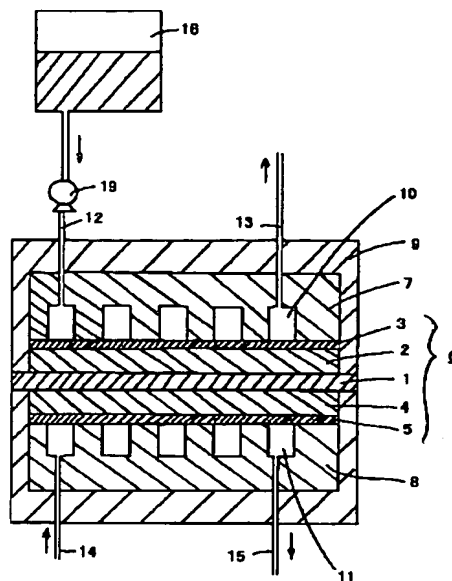
【図 13】



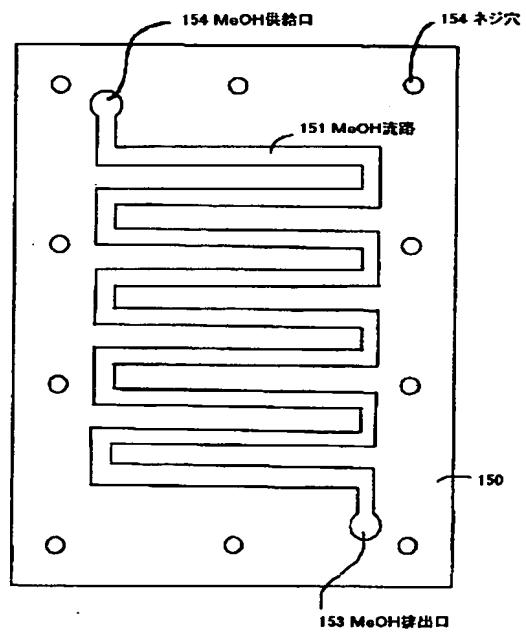
【図 10】



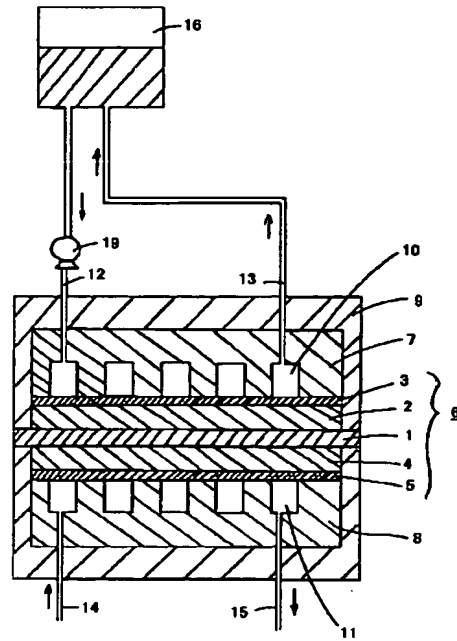
【図 14】



【図 15】



【図 16】



フロントページの続き

(72)発明者 高下 雅弘  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 五戸 康広  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 5H026 AA08 CC03 CX04 CX05 CX10  
5H027 AA08 BA13 KK52 MM09